

METHOD FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF STABILIZER DISPERSIONS**Patent number:** DE19946519**Publication date:** 2001-08-16**Inventor:** GUENTHERBERG NORBERT (DE); CZAUDERNA
BERNHARD (DE); HOFMANN JUERGEN (DE);
ITTEMANN PETER (DE); KURPS ARMIN (DE)**Applicant:** BASF AG (DE)**Classification:****- international:** *B01F7/00; C08K5/00; C09K15/08; C09K15/14;
C09K15/20; B01F7/00; C08K5/00; C09K15/00; (IPC1-
7): C08J3/20; B01F5/16; C08K5/13; C08K5/36;
C08K5/524***- european:** B01F7/00G; C08K5/00P6; C09K15/08; C09K15/14;
C09K15/20**Application number:** DE19991046519 19990928**Priority number(s):** DE19991046519 19990928**Also published as:**

WO0123498 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE19946519

Abstract of corresponding document: **WO0123498**

The invention relates to a method for producing stabilizer dispersions for stabilizing plastic dispersions, containing the following: f) a dispersing agent, liquor A; g) at least one compound B, which acts as a tensile; h) optionally, at least one phenolic antioxidant C; i) optionally, at least one co-stabilizer D, containing sulfur or phosphorus; and j) optionally, other auxiliary materials and/or additives. At least one of the components C or D is present in the stabilizer dispersion and the components B, C and D are in powder or liquid form. The components A to D are continuously mixed using a mixer and are homogenized in a dispersing mechanism. The finished stabilizer dispersion is continuously removed from the dispersing mechanism. The invention also relates to the use of a device consisting of a housing in which one or more rotors rotate at high speed in corresponding stators on a motor-driven shaft, for the continuous production of stabilizer dispersions.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑲ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 46 519 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 J 3/20
C 08 K 5/13
C 08 K 5/36
C 08 K 5/524
B 01 F 5/16

⑳ Aktenzeichen: 199 46 519.3
㉑ Anmeldetag: 28. 9. 1999
㉒ Offenlegungstag: 15. 8. 2001

DE 199 46 519 A 1

㉗ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉘ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

㉙ Erfinder:
Güntherberg, Norbert, Dr., 67346 Speyer, DE;
Czauderna, Bernhard, Dr., 69493 Hirschberg, DE;
Hofmann, Jürgen, 67069 Ludwigshafen, DE;
Itemann, Peter, Dr., 68623 Lampertheim, DE;
Kurps, Armin, 67459 Böhl-Iggelheim, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP 04 39 427 A1
JP 60-0 63 274 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Stabilisatordispersionen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Stabilisatordispersionen zur Stabilisierung von Kunststoffdispersionen, enthaltend
a) ein Dispergiermittel, die Flotte A,
b) mindestens eine als Tensid wirksame Verbindung B,
c) gegebenenfalls mindestens ein phenolisches Antioxidans C, und
d) gegebenenfalls mindestens einen schwefel- oder phosphorhaltigen Costabilisator D,
e) gegebenenfalls weitere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe, wobei mindestens eine der Komponenten C oder D in der Stabilisatordispersion vorliegt und die Komponenten B, C und D pulverförmig oder flüssig vorliegen können; und die Komponenten A bis D kontinuierlich mittels eines Mischers gemischt und in einem Dispergierorgan homogenisiert werden und die einsatzfertige Stabilisatordispersion kontinuierlich aus dem Dispergierorgan entnommen wird.
Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung einer Vorrichtung, aufgebaut aus einem Gehäuse, in dem auf einer durch einen Motor angetriebenen Welle ein oder mehrere Rotoren in dazugehörigen Statoren mit hoher Geschwindigkeit rotieren, zur kontinuierlichen Herstellung von Stabilisatordispersionen.

DE 199 46 519 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Stabilisatordispersionen zur Stabilisierung von Kunststoffdispersionen sowie die Verwendung einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

- 5 Zur Stabilisierung von Kunststoffdispersionen, insbesondere von Emulsionskautschuken und Emulsionspropylkautschuken, die als Dispersionen für die verschiedensten Anwendungen (Dispersionsfarben, Papierstreichmittel, Leder- und Textilveredelung, Klebstoffe) eingesetzt werden, und solchen, die nach Isolierung des Feststoffs als Schlagzähmodifizierungsmittel in thermoplastische Formmassen eingearbeitet werden, gegen oxidative Einflüsse werden üblicherweise Stabilisatordispersionen eingesetzt, die phenolische Antioxidantien enthalten. Im allgemeinen kommen die phenolischen
- 10 Antioxidantien in Kombination mit Costabilisatoren wie organischen Schwefelverbindungen und/oder organischen Phosphorverbindungen zum Einsatz. Denkbar sind auch Kombinationen mit anderen Additiven wie Lichtschutzmitteln, Antistatika und anderen üblichen Zusatzstoffen.

- Solche überwiegend wäßrigen Dispersionen müssen oft unter großem Aufwand in mehrstufigen Verfahren hergestellt werden. Die in den Stabilisatordispersionen eingesetzten Komponenten können bei Raumtemperatur fest oder flüssig sein. Je nach Konsistenz der Einsatzstoffe muß das Herstellverfahren für die Stabilisatordispersionen angepaßt werden.
- 15 Besonders problematisch ist die Herstellung von Stabilisatordispersionen, wenn eine oder mehrere der Komponenten einen sehr hohen Schmelzpunkt ($> 100^{\circ}\text{C}$) aufweisen. Hier muß die Komponente als Pulver in eine Schmelze aus den weiteren Komponenten eingearbeitet werden, wobei jedoch nicht immer eine homogene Verteilung der Komponenten gewährleistet ist.

- 20 EP-A 0 439 427 betrifft lagerstabile, nicht sedimentierende Emulsionen, die Antioxidantien enthalten, z. B. für die Verwendung zur Stabilisierung von Emulsionspolymerisaten gegen oxidative Einflüsse. Die Herstellung der Emulsionen erfolgt durch Erhitzen bzw., wenn es sich um bei Raumtemperatur feste Komponenten handelt, Aufschmelzen der Komponenten. Die wäßrige Phase, gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen, wird nach und nach langsam zugegeben, wobei eine Temperatur von 60 bis 100°C eingehalten wird. Es bildet sich eine Wasser-in-Öl-Emulsion aus, die durch Rühren in
- 25 eine feinstteilige Emulsion überführt werden kann. Durch weitere Zugabe von Wasser invertiert die Emulsion zur gewünschten Öl-in-Wasser-Emulsion.

- EP-A 0 488 550 betrifft Stabilisator-Zusammensetzungen, enthaltend mindestens zwei sterisch gehinderte Phenole, wobei eines weniger sterisch gehindert ist als das andere, ein Sulfid und gegebenenfalls ein Tensid, um eine Emulsion der Zusammensetzung zu ermöglichen. Gemäß der Beispiele werden diese Stabilisator-Zusammensetzungen hergestellt, indem die Phenole und das Sulfid gemeinsam aufgeschmolzen werden und eine tensidhaltige wäßrige Lösung unter starkem Rühren zur Schmelze gegeben wird. Es wird weiteres Wasser zugegeben und die Stabilisator-Zusammensetzungen
- 30 sind anschließend einsatzbereit.

- Diese Verfahren zur Herstellung von Stabilisatordispersionen haben den Nachteil, daß die Herstellung in mehreren Verfahrensschritten (Aufschmelzen und Wasserzugabe) erfolgt. Es muß geheizt und abgekühlt werden, so daß der Zeitbedarf bei der Herstellung beträchtlich ist.
- 35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines unkomplizierten Verfahrens zur Herstellung von Stabilisatordispersionen, das sich durch kurze Mischzeiten ohne langwierige Aufheiz- und Abkühlzeiten auszeichnet, und das die Gewinnung der fertigen Stabilisatordispersion in einem Verfahrensschritt erlaubt.

- Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Stabilisatordispersionen zur Stabilisierung von Kunststoffdispersionen gelöst, enthaltend
- 40

- a) ein Dispergiermittel, die Flotte A,
- b) mindestens eine als Tensid wirksame Verbindung B,
- c) gegebenenfalls mindestens ein phenolisches Antioxidans C,
- 45 d) gegebenenfalls mindestens einen schwefel- oder phosphorhaltigen Costabilisator D,
- e) gegebenenfalls weitere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe

wobei mindestens eine der Komponenten C oder D in der Stabilisatordispersion vorliegt und die Komponenten B, C, D und E pulverförmig oder flüssig vorliegen können.

- 50 Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A bis E kontinuierlich mittels eines Mischers gemischt und in einem Dispergierorgan homogenisiert werden und die einsatzfertige Stabilisatordispersion kontinuierlich aus dem Dispergierorgan entnommen wird.

- Bisher sind aus dem Stand der Technik ausschließlich diskontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Stabilisatordispersionen bekannt, da zur Herstellung von homogenen Stabilisatordispersionen Aufheiz- und Abkühlphasen zur homogenen Verteilung der eingesetzten Komponenten erforderlich sind.
- 55

Durch intensives Mischen der Komponenten in einem Dispergierorgan ist es jedoch gelungen, den Mischeffekt zur Gewinnung einer homogenen Stabilisatordispersion ohne Temperaturprogramm in einem kontinuierlichen Verfahren zu erreichen.

- Dieses erfindungsgemäße Verfahren führt zu einer zeitlichen Straffung des Herstellverfahrens für Stabilisatordispersionen sowie zu einer verfahrenstechnischen Vereinfachung. Des weiteren verringert sich der Raumbedarf gegenüber einer batchweisen Verfahrensführung, da große Lagertanks bei einer kontinuierlichen Verfahrensführung entfallen.
- 60

Die erfindungsgemäß hergestellten Stabilisatordispersionen enthalten bevorzugt

- 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Stabilisatordispersion, mindestens einer als Tensid wirksamen Verbindung B,
 - 0 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 59,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 59,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Stabilisatordispersion, mindestens eines phenolischen Antioxidans C,
 - 0 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 59,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 59,5 Gew.-%, bezogen auf die Ge-
- 65

- samtmasse der Stabilisatordispersion, mindestens eines schwefel- oder phosphorhaltigen Costabilisators D,
- 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 30 Gew.-% besonders bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Stabilisatordispersion, weiterer Hilfs- und/oder Zusatzstoffe,
 - sowie eine solche Menge des Dispergiemittels, der Flotte A, daß die Gesamtmasse der Stabilisatordispersion 100 Gew.-% beträgt.

5

Dispergiemittel, Flotte A

Im allgemeinen wird als Flotte Wasser, bevorzugt deionisiertes Wasser, eingesetzt. Dieses kann allein oder in einer Mischung mit weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen oder gemeinsam mit der als Tensid wirksamen Verbindung B, bzw. einem Salz bzw. einer Base, das gemeinsam mit einer geeigneten Säure zu einer als Tensid wirksamen Verbindung (B) umgesetzt werden kann, eingesetzt werden.

10

Die Flotte kann auch andere Flüssigkeiten als Wasser enthalten. Dabei können mit Wasser mischbare oder auch mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten eingesetzt werden. Geeignete Flüssigkeiten sind beispielsweise mit Wasser mischbare Alkohole, Ketone oder nicht mit Wasser mischbare aliphatische oder aromatische Lösungsmittel wie Ester und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol. Es können auch die Monomeren der zu stabilisierenden Kunststoffdispersion eingesetzt werden. Es ist auch möglich, eine Kombination aus Wasser und einer oder mehrerer der genannten Flüssigkeiten als Flotte einzusetzen.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Flotte um Wasser, gegebenenfalls mit weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen oder einem Salz, wie bereits erläutert. Im folgenden ist der Einfachheit halber von Wasser bzw. einer wäßrigen Dispersion die Rede, ohne daß dies als eine Einschränkung auf Wasser als Flotte zu verstehen sein soll.

20

Als Tensid wirksame Substanz, B

25

Als Tensid wirksame, grenzflächenaktive Substanzen, die für die Emulgierung/Dispergierung geeignet sind, sind üblicherweise für diesen Zweck eingesetzte Schutzkolloide und Emulgatoren. Die grenzflächenaktiven Substanzen werden im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Stabilisatordispersion, eingesetzt.

Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Cellulosederivate oder Vinylpyrrolidon enthaltende Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden können verwendet werden. Vorzugsweise werden als grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer als auch nichtionischer Natur sein. Bei der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen müssen die einzelnen Komponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall anhand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Gebräuchliche Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen im Alkylrest (Ethoxylierungsgrad (EO-Grad): 3 bis 50), ethoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 36 Kohlenstoffatomen im Alkylrest (EO-Grad: 3 bis 50), Fettalkoholsulfonate, Sulfosuccinate, ϵ -Sulfonate, Harzseifen sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfonaten mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest. Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 192 bis 206.

30

Weitere geeignete anionische Emulgatoren sind Bis(phenylsulfonsäure)ether bzw. deren Alkali- bzw. Ammoniumsalze, die an einem oder beiden aromatischen Ringen eine C_4 - C_{24} -Alkylgruppe tragen. Diese Verbindungen sind beispielsweise aus US 4,269,749 bekannt.

35

Besonders bevorzugt werden als als Tensid wirksame Verbindungen Natrium- und Kalium-Salze von Arylalkyl- und Alkylsulfonaten oder von Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die als Tensid wirksame Substanz ausgehend von einer Fettsäure in situ mit einem Alkalimetallhydroxid in das entsprechende Salz der Fettsäure umgewandelt, das in der Emulsion als Tensid wirksam ist. Anstelle von Alkalimetallhydroxiden können auch Alkalimetallcarbonate oder Alkalimetallhydrogencarbonate eingesetzt werden. Als längerkettige Fettsäuren werden bevorzugt Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure eingesetzt.

40

45

Phenolische Antioxidantien C

55

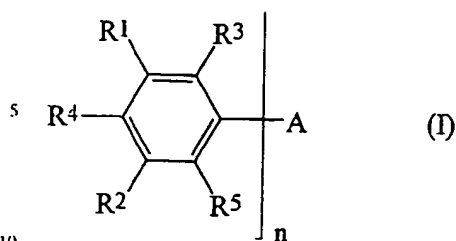
Die phenolischen Antioxidantien werden in einer Menge von im allgemeinen 0 bis 65 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 59,9 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 59,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Stabilisatordispersion, eingesetzt.

Geeignete phenolische Antioxidantien können bei Raumtemperatur fest oder flüssig sein. In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es insbesondere möglich, Antioxidantien einzusetzen, die einen Schmelzpunkt oberhalb von 100°C besitzen. Auch Substanzen, die nicht in der Schmelze verarbeitet werden können sondern als Pulver verarbeitet werden müssen, können mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens zu einer homogenen Stabilisatordispersion ohne aufwendige Verfahrensführung verarbeitet werden.

60

Beispiele für geeignete phenolische Antioxidantien sind Verbindungen der allgemeinen Formel I (entnommen aus: US 5,196,142).

65



worin

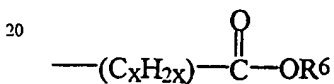
R^1 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_1 - C_{14} -Alkylsubstituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, Phenyl oder C_7 - bis - C_9 -Aralkyl bedeutet,

15 R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkyl, substituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, Phenyl oder C_7 - C_9 -Aralkyl bedeutet,

R^3 Wasserstoff oder Methyl bedeutet und

n 1 oder 2 ist, und

wenn $n = 1$ ist, bedeutet A



worin

25 $x = 0$ bis 6 ist,

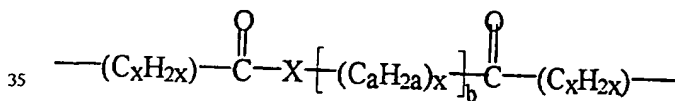
R^6 Wasserstoff, C_1 - C_{23} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkyl, substituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring bedeutet,

R^4 eine Hydroxygruppe und

R^5 Wasserstoff

30 bedeuten, oder

wenn $n = 2$ ist, bedeutet A



worin $x = 0$ bis 6 ist,

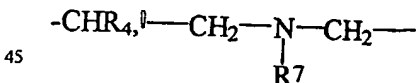
X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet,

a 2 bis 6 ist, und

40 b 3 bis 40 ist,

R^4 eine Hydroxygruppe und

R^5 Wasserstoff bedeuten, oder, wenn $n = 2$ ist,



oder einen unsubstituierten oder einen C_1 - C_{20} -Alkylsubstituierten C_1 - C_{20} -Alkylenrest bedeutet, und

R^4 eine Hydroxygruppe und

50 R^5 Wasserstoff oder

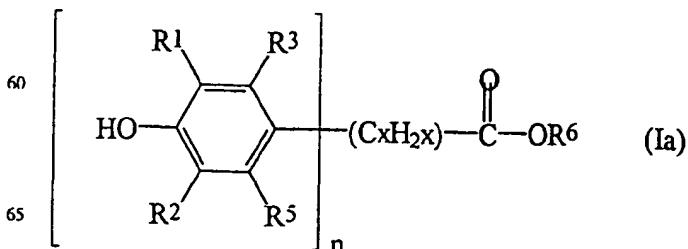
R^5 eine Hydroxygruppe und

R^4 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, und

R^1 Wasserstoff bedeutet und

55 R^7 C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes, hydroxysubstituiertes oder C_1 - C_{18} -Alkyl-substituiertes Phenyl oder Phenyl- oder Hydroxyphenyl-substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl bedeuten.

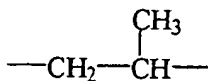
Bevorzugt werden Antioxidantien der allgemeinen Formel Ia



eingesetzt, worin

R^1, R^2, R^3, R^5 und R^6 die bereits definieren Bedeutungen haben und $x = 2$ oder 3 ist.

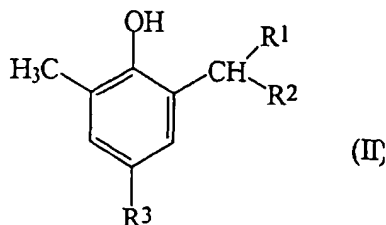
Besonders bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel Ia eingesetzt, worin die Gruppe $-(C_xH_{2x})-$, $-CH_2-$ oder $-CH_2-$ oder



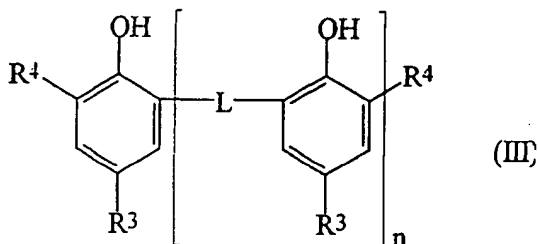
bedeuten.

Weitere geeignete phenolische Antioxidantien sind beispielsweise US 5,196,142 und EP 0 669 367 zu entnehmen.

Weitere geeignete Verbindungen sind Verbindungen der Formel (II)



worin R_1 Methyl oder Ethyl, R_2 C_2 - C_{20} -Alkyl und R_3 C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet; oder Verbindungen der Formel (III)



worin R_3 C_1 - C_2 -Alkyl, R_4 tert.-Butyl oder Cyclohexyl, L $-CH_2-$ oder Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-3,3-ylen und $n \geq 1$ bedeutet.

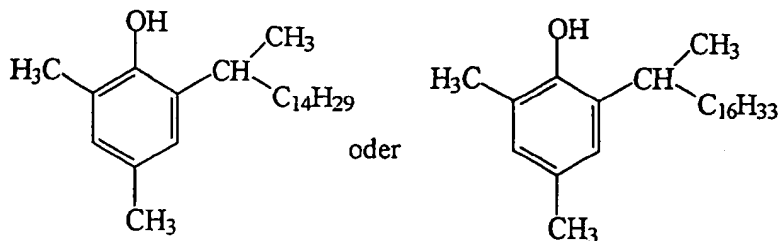
R_2 bedeutet z. B. Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, xx, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl oder Triacosyl.

Eine bevorzugte Bedeutung von R_2 ist C_3 - C_{30} -Alkyl, z. B. C_9 - C_{13} -Alkyl oder C_{10} - C_{30} -Alkyl. R_2 als C_{12} - C_{18} -Alkyl ist besonders bevorzugt.

R_3 bedeutet Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl. R_3 ist besonders bevorzugt Methyl.

n ist bevorzugt 1 oder 1-5.

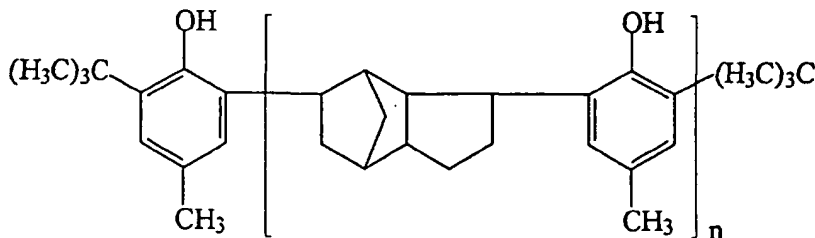
Von Interesse sind Zusammensetzungen, worin die Verbindung der Formel I



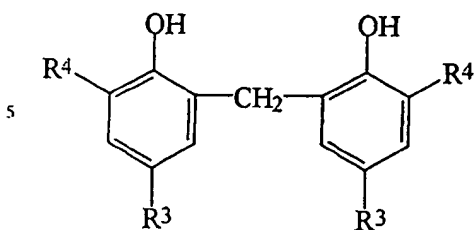
ist.

Ebenfalls von Interesse sind Zusammensetzungen, die Gemische unterschiedlicher Reste R_2 enthalten.

Von Interesse sind weiterhin Zusammensetzungen, worin die Verbindung der Formel II



(mittleres Molekulargewicht: 600-700) oder



gemäß EP-A 0 669 367 ist.

Auch die Verbindungen der Formel (II) können als Gemisch von Einzelverbindungen vorliegen.

Die Herstellung der Verbindungen der Formeln I und II erfolgt nach allgemein bekannten Methoden, wie sie auch in "Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme" von J. Voigt, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1966, beschrieben werden.

Gemäß EP-A 0 669 367 stellt eine Mischung aus den Komponenten b) und c) eine leicht handhabbare Emulsion dar, während Komponente c) für sich alleine bisher nur unter Schwierigkeiten zu emulgieren ist. Diese Schwierigkeiten können mit dem erfindungsgemässen Verfahren überwunden werden.

Neben Verbindungen der Formel (II) und (III) können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen zusätzlich herkömmliche Additive enthalten, wie beispielsweise:

Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Dinonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Didodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

Hydroxylierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

Alkyliden-Bisphenole, z. B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis-(3-tert-butyl-6-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.

Besonders bevorzugt eingesetzte phenolische Antioxidantien sind Octadecyl-3-(3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)-propionat, ein butyliertes Reaktionsprodukt von p-Kresol und Dicyclopentadien, 1,1,3-Tris(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert-butylphenyl)butan, 2,2'-Methylenbis-(6-(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol) sowie 4,4'-Thio-bis(3-methyl-6-tert-butylphenol).

Die phenolischen Antioxidantien können einzeln oder im Gemisch aus verschiedenen Antioxidantien eingesetzt werden.

Costabilisatoren D

Die Costabilisatoren werden in einer Menge von 0 bis 65 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 59,9 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 59,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Stabilisatordispersion, eingesetzt.

Als Costabilisatoren sind organische phosphor- und/oder schwefelhaltige Verbindungen geeignet.

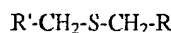
Geeignete Phosphite und Phosphonite sind z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Di-*tert*-butylphenyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyl-oxy-pentaerythritphosphit, Bis-(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isocetyl-oxy-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-12H-dibenzyl[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

Geeignete organische Phosphorverbindungen sind bevorzugt organische Phosphite. Dabei können aliphatische und

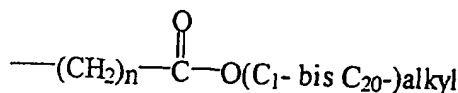
aromatische Phosphite eingesetzt werden. Beispiele dafür sind Tris(monononylphenyl)phosphit, Bis-nonylphenylpentaerythritoldiphosphit, Bis-octadecanyl-pentaerythritoldiphosphit, Bis-tridecanyl-pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert.-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Isopropyliden-bis-(phenyl-ditridecyl)diphosphit, Butyliden-bis(3-methyl-6-tert.-butylphenyl-ditridecyl)phosphit, Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit, ein Gemisch aus Tris(mono- oder bi-nonylphenyl)phosphit, Tisnonylphenylphosphit, Phenyl-didecanylphosphit, Tris-decanylphosphit, Triphenylphosphit, Tris-(2,4-bis-(1,1-dimethylethyl)phenyl)phosphit, Tertrakis-(2,4-bis-1,1-dimethylethyl)phenyl-4,4'-diphenylendiphosphit.

Besonders bevorzugt werden Tris-(2,4-bis-(1,1-dimethylethyl)phenyl)phosphit, Tisnonylphenylphosphit, Tertrakis-(2,4-bis-1,1-dimethylethyl)phenyl-4,4'-diphenylendiphosphit, Bis(2,4-di-tert.-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit und Triphenylphosphit eingesetzt. Diese organischen Phosphite können beispielsweise durch die Alkoxylierung oder Aryloxylierung von PCl_3 von Alkoholen und Phenolen in Anwesenheit einer Base hergestellt werden.

Geeignete Schwefelverbindungen sind bevorzugt Sulfide, die eine oder mehrere der folgenden Sulfid-Gruppen aufweisen.



worin R und R' unabhängig voneinander eine Alkylgruppe von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Alkylalkanoat der Formel



mit $n = 0, 1$ oder 2 , bedeuten.

In den bevorzugt eingesetzten Sulfiden weist die Alkylgruppe R 1 bis 11, bevorzugt 7 bis 11 Kohlenstoffatome auf und die bevorzugte Alkylalkanoatgruppe weist 12 bis 18 Kohlenstoffatome auf, wobei $n = 0, 1$ oder 2 ist. Beispiele für geeignete Sulfide sind Dilaurylthiodipropionat, Pentaerythritol-tetrakis-(octylthiopropionat), Distearyl-thiodipropionat, Dimyristyl-thiodipropionat, Pentaerythritol-tetrakis(β-laurylthiopropionat), 2,4-Bis(n-octylthio)-6-(4'-hydroxy-3',5'-di-tert.-butylanilino)-1,3,5-triazin, Trimethylolpropantris(octylthiopropionat), Trimethylethanol-tris(octylthiopropionat), Ethylenglycol-bis-(laurylthiopropionat) und Didodecylmonosulfid. Ganz besonders bevorzugt sind 3,3'-Thiodipropionsäuredilaurylester sowie 3,3'-Thiodipropionsäuredistearylester.

Komponente E

Neben den Komponenten A bis D können die Stabilisatordispersionen weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

Die Hilfs- und Zusatzstoffe können sowohl geeignet sein, die Herstellung der Dispersion zu erleichtern und deren Stabilität zu verbessern (Seifen, Schutzkolloide, Pickering-Emulgatoren, Bakterizide, Fungizide etc.) als auch die Eigenschaften der zu stabilisierenden Produkte verbessern, wie Lichtschutzmittel beispielsweise aus der Gruppe der gehinderten Amine (HALS-Stabilisatoren, beispielsweise Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat; Diester der Sebazinsäure mit 4-Hydroxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin; Bis-N,N-(2,2,6,6-tetramethyl-oxy-piperidinyl)-N,N-bisformylhexamethylendiamin), Benzotriazole, wie 2-(2'-Hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazol oder 2-(2-Hydroxy-3,5-bis(1,1-dimethylbenzyl)phenyl)-2H-benzotriazol; Bis(2-Hydroxy-5-*n*-octyl-(Benzotriazol-2-yl)phenyl)-methan; Cyan-acrylate wie Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat oder 2-Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat; und Benzophenone, wie 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-octoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon; sowie antistatische Komponenten wie sie dem Fachmann geläufig sind, beispielsweise Blockcopolymer aus Ethylenoxid-Propylenoxid in unterschiedlicher Zusammensetzung, wie sie beispielsweise unter dem Handelsnamen Pluronic der BASF-AG vertrieben werden, ferner Na-Alkylsulfonate, langkettige Alkohole wie Cetylalkohol, Stearylalkohol, sowie deren Ester; ethoxylierte Aminderivate, Glycerinester und -Halbester, Pentaerythrit und dessen Teilester sowie Polyolamine.

Auch die Zugabe von Farbstoffen, Bakteriziden, Fungiziden, Gleitmitteln und Füllstoffen ist möglich.

Geeignete UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind

- 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl]phenyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(ethylhexyloxy)carbonyl]phenyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyl)phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonyl)phenyl]-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[\text{R-CH}_2\text{CH}_2\text{-COO}(\text{CH}_2)_n]_2$ mit $\text{R} = 3\text{'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl}$.
- 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.
- Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z. B. 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Oc-

tylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäureoctadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-ditert-butylphenylester.

- 5 - Acrylate, wie z. B. α -Cyan- β , β -diphenylacrylsäureethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäuremethylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.
- Nickelverbindungen, wie z. B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1 : 1- oder 1 : 2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutyldithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-phosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Ilydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.
- 10 - Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,5,5-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrolotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiy)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecal-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion.
- 20 - Oxalsäurediamin, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.
- 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazin, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl) 1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.
- 35 - Weiterhin geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind Metalldesaktivatoren, wie z. B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(salicyloyl)-hydrazin, N, N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthal-säure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloylthiopropionsäure-dihydrazid.
- 40 - Basische Co-Stabilisatoren, wie z. B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.
- Nukleierungsmittel, wie z. B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure.
- 50 - Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z. B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit.
- Sonstige Zusätze, wie z. B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Optische Aufheller, Flamm-schutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

- 55 Solche Hilfs- und Zusatzstoffe sind unter anderem in EP-A 0 669 367 offenbart. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet, wenn mindestens eine der Komponenten C oder D mit einem Schmelzpunkt von $> 100^{\circ}\text{C}$ eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt weist mindestens eine der Komponenten C oder D einen Schmelzpunkt von $> 100^{\circ}\text{C}$ und mindestens eine der weiteren eingesetzten Komponenten einen Schmelzpunkt unter 100°C auf solche Komponenten können in dem erfindungsgemäßen Verfahren hervorragend als Feststoff verarbeitet werden.

60

Herstellung der Stabilisatordispersionen

- Die in die Flotte A zu dosierenden Komponenten B, C, D und eventuell weitere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe können fest oder flüssig vorliegen. Es kann sich um einzelne Komponenten handeln, oder es werden Stoffgemische eingesetzt, die gemeinsam dem Dispergierorgan zugeführt werden. Die Art und Weise sowie die Reihenfolge der Dosierung wird durch die Eigenschaften der Rohstoffe und die gewünschten Produkteigenschaften bestimmt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Flotte nur Wasser vorgelegt und die als Tensid wirkende Substanz wird als Feststoff gemeinsam mit den Komponenten C und D dosiert. Gemeinsam kann dabei bedeuten als Stoffgemisch

oder separat durch die gleiche Öffnung oder unterschiedliche Öffnungen des Dispergierorgans.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Flotte bereits ein tensidhaltiges Wasser eingesetzt, in das die Komponenten C und D sowie gegebenenfalls weitere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe gemeinsam kontinuierlich dosiert werden und intensiv vermischt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird zunächst eine der Komponenten C oder D mit einer tensidhaltigen Flotte vermischt und in einem zweiten Schritt (in der gleichen Apparatur oder einer geeigneten nachgeschalteten Apparatur) die zweite Komponente D und/oder weitere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe in die erste Mischung eingearbeitet. Bei dieser Variante ist es auch möglich, als Flotte Wasser einzusetzen und die als Tensid wirkende Substanz (Komponente B) gemeinsam mit einer ersten Komponente C oder D zu dosieren und in einer zweiten Stufe die weitere(n) Komponente(n) zuzugeben. Diese Varianten sind dann bevorzugt, wenn die erste Komponente C oder D gemeinsam mit der als Tensid wirkenden Verbindung stabilisierend für das ganze System wirkt und bei einstufiger Zugabe noch keine ausreichende Durchmischung erreicht wird.

Die Durchmischung erfolgt im allgemeinen bei Raumtemperatur. Es ist jedoch auch möglich, sofern es für die gewünschten Produkteigenschaften erforderlich ist, daß erfindungsgemäße Verfahren bei höheren oder niedrigeren Temperaturen als Raumtemperatur durchzuführen. Zur Durchführung des Verfahrens im Falle von Wasser als Flotte, Komponente A, sind Temperaturen von im allgemeinen 4°C bis maximal zum Siedepunkt der am niedrigsten siedenden eingesetzten Komponente, bevorzugt von 10 bis 98°C, besonders bevorzugt von 15 bis 90°C geeignet. Bei anderen Komponenten A sind entsprechend geeignete Temperaturbereiche denkbar, die von den für Wasser angegebenen Bereichen gegebenenfalls abweichen können. Ein Temperaturprogramm mit verschiedenen Aufheiz- und Abkühlphasen ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich. In Stabilisatordispersionen, die in Kautschukdispersionen zum Einsatz kommen, werden beispielsweise oft Komponenten mit Schmelzpunkten unterhalb des Siedepunktes der Flotte eingesetzt. Daher kann es sinnvoll und nützlich sein, die Herstellung der Stabilisatordispersion bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes einer oder mehrerer der Komponenten B bis D sowie gegebenenfalls weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe E durchzuführen. Hierbei kann es zum Aufschmelzen einer oder aller Komponenten kommen, so daß auf diese Weise nach Abkühlen eine feinteilige Dispersion über eine Emulsionszwischenstufe entsteht.

Schließlich ist auch der direkte Einsatz einer Dispersion denkbar, bei der eine oder mehrere Komponenten in geschmolzener Form vorliegen.

Das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Stabilisatordispersionen ist geeignet, in gegenüber dem Batch-Verfahren des Standes der Technik kurzer Zeit und ohne aufwendige Verfahrensführung feinteilige Stabilisatordispersionen zur Verfügung zu stellen, die zum direkten Einsatz in den Kunststoffdispersionen geeignet sind.

Vorrichtungen

Geeignete Vorrichtungen für die kontinuierliche Erzeugung von Stabilisatordispersionen sind solche, die einerseits kontinuierlich Feststoff und Flüssigkeiten schnell vermischen können und andererseits auch genügend Scherenergie einbringen, um das eingebrachte Flüssig-Festgemisch ausreichend zu homogenisieren, wobei auch ein gewisser Anteil Zerkleinerungsarbeit aufzubringen sein kann. Wegen einer möglichen Schaumbildung sollte dabei ein über das unbedingt notwendige hinausgehender Lufteintrag vermieden werden. Um eine schnelle Vermischung zu gewährleisten, sollten Feststoff und Flüssigkeit intensiv miteinander in Kontakt gebracht werden, was z. B. durch eine zwangsweise Förderung des Feststoffs, beispielsweise mittels eines Schraubenförderers oder Schrägblattförderers innerhalb eines Zylinders, in dessen Wandungen sich an mehreren Stellen Zufuhröffnungen für die Flüssigphase befinden, erreicht werden kann. Das so vorgemischte Stoffgemisch muß schließlich noch einen Homogenisierungsschritt durchlaufen.

Zur Homogenisierung des Stoffgemisches werden Dispergierorgane eingesetzt. Das Gemisch wird dabei im allgemeinen in einer geeigneten Mischvorrichtung vorgemischt. Es ist jedoch auch möglich, das Mischen in dem Dispergierorgan, in dem die Homogenisierung erfolgt, durchzuführen.

Hierfür bevorzugt eingesetzte Dispergierorgane sind solche, die auf einem durchströmten Rotor-Stator-Prinzip beruhen. Die Aufgabe des Mischens zwischen Feststoffen und Flüssigkeiten kann in ein und derselben Vorrichtung wie die Homogenisierung geschehen oder in voneinander getrennten, aber hintereinander geschalteten Verfahrenseinheiten. Dabei kann es ausreichen, daß das zu bearbeitende Stoffgemisch zur Homogenisierung nur eine Rotor-Stator-Einheit durchläuft, oder aber, wenn die gewünschten Produkteigenschaften dies erfordern, mehrere hintereinander geschaltete Rotor-Stator-Einheiten. Diese können identisch aufgebaut sein oder voneinander verschieden sein. Sind die Homogenisierungseinheiten voneinander verschieden, so können sie sich im Durchmesser der Rotor-Stator-Einheiten, in der Spaltweite, der Anzahl und Form der Schlitze der Rotor-Stator-Einheiten oder auch in den Betriebsparametern wie Drehzahl und Durchsatz voneinander unterscheiden. Der Betrieb mit unterschiedlichen Drehzahlen erfordert im allgemeinen eine zweite Antriebseinheit, für die von der ersten Dispergiereinheit unterschiedliche Dispergiereinheit.

Bevorzugt eingesetzte Dispergierorgane, die auf einem durchströmten Rotor-Stator-Prinzip beruhen, weisen mindestens ein Scherelement mit einem feststehenden, kreisförmigen, geschlitzten Stator und einem innerhalb des Stators rotierenden geschlitzten Rotor, der auf einer drehbar gelagerten Antriebswelle montiert ist, auf. Dabei wird die Dispersion so gefördert, daß man die in die Vorrichtung eingeführten Komponenten durch die Rotation des Rotors in dem Scherelement radial von innen nach außen leitet und sie beim bzw. nach dem Durchtritt durch die Schlitze von Rotor und Stator einer so starken Scherung unterwirft, daß eine feinteilige Dispersion gewonnen wird.

Solche Dispergierorgane sind beispielsweise in DE-A-196 54 169 beschrieben, worin der Einsatz solcher Organe zur Koagulation von Pfropfkautschukdispersionen offenbart ist.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind weiterhin Dispergierorgane geeignet, mit zumindest einem Scherelement, das einen Stator und einen innerhalb des Stators angeordneten, in etwa komplementär zu dem Stator ausgebildeten Rotor aufweist, wobei die zueinander weisenden Oberflächen des Stators und des Rotors eine auf dieser Oberfläche ausgebildete und von dieser in Richtung auf das jeweilige andere Element wegweisende Struktur zeigen, und zwischen dem Stator und dem Rotor ein Spalt mit einer vorherbestimmten Spaltweite ausgebildet ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform eines solchen Dispergierorgans ist der Stator mit einer Struktur in Form eines Zahnkranzes ausgebildet, dessen Zahnreihen radial kreisförmig um den Rotor angeordnet sind, und der Rotor weist eine oder mehrere dazu in etwa komplementär ausgebildete Zahnreihen auf.

- Die Spaltweite kann innerhalb eines größeren Bereichs variieren, in Abhängigkeit von der herzustellenden Dispersion und der gewünschten Produktqualität. Spaltweiten von etwa 0,1 bis 10 mm, bevorzugt von 0,2 bis 5 mm, besonders bevorzugt von 0,2 bis 2 mm liefern gute Ergebnisse.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Dispergierorgans wird die Homogenisierung durch starke Scherung der Dispersion herbeigeführt, in dem das zu homogenisierende Stoffgemisch durch ein mit hoher Drehzahl laufendes einstufiges oder mehrstufiges Dispergierorgan kontinuierlich gefördert wird, wobei jede Stufe aus einem kreisförmigen geschlitzten Stator und einem darauf abgestimmten, innerhalb des Statorkreises rotierenden, geschlitzten Rotor besteht und die Förderung des zu homogenisierenden Mediums in jedem aus zentral angeströmtem Rotor und Stator bestehenden Verfahrensteil radial von innen nach außen erfolgt. Dabei liegen Umfangsgeschwindigkeiten von dem allgemeinen 1 bis 50 m/s, bevorzugt von 3 bis 30 m/s, besonders bevorzugt von 5 bis 25 m/s an, und die mittleren Verweilzeiten im Scherorgan sind im allgemeinen kleiner als 12 Sekunden, bevorzugt kleiner als 10 Sekunden und besonders bevorzugt kleiner als 8 Sekunden.

- Derartige Dispergierorgane sind aus einem Gehäuse aufgebaut, in dem auf einer durch einen Motor angetriebenen Welle der oder die Rotoren in den dazugehörigen Statoren mit hoher Geschwindigkeit rotieren. Die Ansaugung des zu dispergierenden Mediums erfolgt axial und die Förderung erfolgt nach Passieren der Rotor-Stator-Einheiten radial. Geeignete Rotor-Stator-Kombinationen weisen je nach Ausstattung und Anwendungsbereich eine oder mehrere Zahnreihen (jeweils auf Rotor und Stator) mit unterschiedlichen Zahnabständen und entsprechenden Zahnlücken auf. Beispiele für solche besonders geeigneten Dispergierorgane sind Mischer des Typs MHD-2000 und Dispax® von IKA®-Maschinenbau.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird besonders bevorzugt so durchgeführt, daß die Komponenten B bis E einzeln, als Gemisch oder getrennt voneinander mittels eines geeigneten Mischorgans intensiv mit der Flotte A vermischt werden, wobei die Komponenten B bis E als Feststoff mittels einer Förderschnecke oder als Flüssigkeit mittels einer Pumpe in eine zylinderförmige, radial mit Bohrungen versehene Mischkammer, durch die die Flotte A strömt, eingetragen und durch rotierende Mischorgane intensiv vermischt wird.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der genannten Dispergierorgane zur kontinuierlichen Herstellung von Stabilisatordispersionen.

- Durch die hohen Leistungsdichten, die in den turbulenten Scherströmungen zwischen den Rotor-Stator-Spalten konzentriert werden, entstehen sehr starke Schergefälle zwischen Rotor- und Statorelementen, so daß die Dispersionsteilchen mit hoher Geschwindigkeit aufeinander treffen und weiter dispergiert werden.

Auch Rotoren mit zusätzlichen Messern in axialer und/oder radialer Richtung sind einsetzbar.

- In einer bevorzugten Ausführungsform kommen Rotoren zum Einsatz, die zusätzlich zu den Scherelementen noch turbinenschaufelartige Verdrängerleisten enthalten und damit zu einer besseren Produktförderung/Ansaugwirkung führen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

- Einsatzstoffe

Komponente A

- A Flotte: voll entsalztes (VE) Wasser

Komponente B

- B als Tensid geeignete Verbindung:

- B1 Kaliumstearat
B2 sekundäres Na-Alkylsulfonat
B3 Na-Alkylarylsulfonat

Komponente C

- C erste Stabilisatorkomponente
C1 Octadecyl-3-(3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)-propionat (= Irganox 1076)
C2 butyliertes Reaktionsprodukt von p-Kresol und Dicyclopentadien (Ralox LC, Wingstay L)
C3 1,1,3-Tris-(2'-methyl-4'-hydroxi-5'-tert.-butylphenyl)butan (Topanol CA)
C4 4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.butylphenol)

Komponente D

- D zweite Stabilisatorkomponente
D1 3,3'-Thiodipropionsäuredilaurylester (Irganox PS 800)
D2 3,3'-Thiodipropionsäuredistearylester (Irganox PS 802)
D3 TNPP (Triphenylphosphit)

DE 199 46 519 A 1

Komponente E

E1 Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymer, beispielsweise Handelsprodukt aus der Reihe Pluronic der BASF AG)
E2 Siliconöl

Dispergierorgan

5

Es wird ein MHD-2000 Mischer von IKA [®]-Maschinenbau eingesetzt, versehen mit einer Feststoffdosierung und einem einstufigen Rotor-Stator-Dispergierorgan mit engen Schlitzen (Größe 4)

Beispiel 1

10

Herstellung einer Tensidlösung

Durchsatz: 600 kg/h
Komponente A: 570 kg/h, 25°C
Komponente B1: 30 kg/h
Man erhält eine homogene Tensidlösung.

15

Beispiel 2

20

Herstellung einer Costabilisatoremulsion

Durchsatz: 700 kg/h
Komponente A: 500 kg/h, 25°C
Komponente B1: 70 kg/h
Komponente D1: 130 kg/h
Die Komponenten B und D werden gemeinsam als Feststoffgemisch dosiert.
Man erhält eine Dispersion, die noch Feststoffpartikel der Komponente D1 enthält. Nach zweimaligem Umpumpen im Kreis ist die Dispersion homogen.

25

30

Beispiel 3

Herstellung einer Costabilisatoremulsion

35

Durchsatz: 700 kg/h
Komponente A: 500 kg/h, 60°C
Komponente B1: 70 kg/h
Komponente D1: 130 kg/h
Man erhält eine homogene Emulsion.

40

Beispiel 4

Herstellung einer Stabilisatordispersion

45

Durchsatz: 1000 kg/h
Komponente A: 650 kg/h, 86°C
Komponente B1: 50 kg/h
Komponente C1: 100 kg/h
Komponente D1: 200 kg/h
Komponente A wird flüssigkeitsseits gepumpt. Komponente B und C werden als Gemisch dosiert, und Komponente D wird in die gleiche Öffnung, aber unabhängig von den anderen Komponenten gravimetrisch dosiert.

50

Beispiel 5

55

Herstellung einer Stabilisatordispersion

Durchsatz: 1000 kg/h
Komponente A: 650 kg/h, 60°C
Komponente B1: 50 kg/h
Komponente C2: 100 kg/h
Komponente D1: 200 kg/h
Komponente A wird flüssigkeitsseits gepumpt. Komponente B und D werden als Gemisch dosiert, und Komponente C wird in die gleiche Öffnung aber unabhängig von den anderen Komponenten gravimetrisch dosiert. Man erhält ein Gemisch, wobei die Komponente C noch nicht ausreichend eingemischt ist. Beim Stehenlassen erfolgt Phasentrennung.
Zwei MHD-2000 Mischer werden hintereinander angeordnet, beide ausgestattet mit einem zweistufigen Dispergierorgan.

60

65

Beispiel 6

- Gesamtdurchsatz: 1000 kg/h
 1. Schritt:
 5 Komponente A: 50°C, 550 l/h
 Komponente B1: 50 kg/h
 Komponente D1: 200 kg/h
 2. Schritt:
 Flüssigkeitsseitig: Produkt aus Schritt 1.
 10 Feststoffseitig: Komponente C2, 200 kg/h
 Man erhält eine homogene Dispersion.

Dispergierorgan 3

- 15 MHD-2000 Mischer mit zweistufiger Dispergierstufe, dahintergeschaltet ein dreistufiger Dispax®

Beispiel 7

- Durchsatz: 1600 kg/h
 20 Komponente A 50°C, 1100 l/h
 Komponente B2: 50 kg/h
 Komponente D1: 300 kg/h
 Komponente C3: 150 kg/h
 Flüssigkeitsseitig: Komponente A + B
 25 Feststoffseitig: Komponente C + D unabhängig in gleicher Öffnung
 Man erhält eine homogene Dispersion.

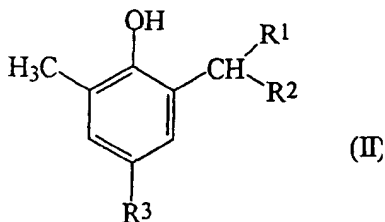
Beispiel 8

- 30 Durchsatz: 1000 kg/h
 Komponente A: 25°C, 800 l/h
 Komponente B2: 50 kg/h
 Komponente C4: 150 kg/h
 Flüssigkeitsseitig: Komponente A + B
 35 Feststoffseitig: Komponente C
 Man erhält eine homogene Dispersion.

Patentansprüche

- 40 1. Verfahren zur Herstellung von Stabilisatordispersionen zur Stabilisierung von Kunststoffdispersionen enthaltend
 a) ein Dispergiermittel, die Flotte A,
 b) mindestens eine als Tensid wirksame Verbindung B,
 c) gegebenenfalls mindestens ein phenolisches Antioxidans C, und
 d) gegebenenfalls mindestens einen schwefel- oder phosphorhaltigen Costabilisator D,
 45 e) gegebenenfalls weitere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe
 wobei mindestens eine der Komponenten C oder D in der Stabilisatordispersion vorliegt und die Komponenten B, C und D pulverförmig oder flüssig vorliegen können, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponenten A bis D kontinuierlich mittels eines Mixers gemischt und in einem Dispergierorgan homogenisiert werden und die einsatzfertige Stabilisatordispersion kontinuierlich aus dem Dispergierorgan entnommen wird.
 50 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisatordispersion
 – 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Stabilisatordispersion, einer als Tensid wirksamen Verbindung B,
 – 0 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Stabilisatordispersion, mindestens eines phenolischen Antioxidans C, und
 55 – 0 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Stabilisatordispersion, mindestens eines schwefel- oder phosphorhaltigen Costabilisators D,
 – 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Stabilisatordispersion, weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe,
 – sowie eine solche Menge des Dispergiermittels, der Flotte A, daß die Gesamtmasse der Stabilisatordispersion 100 Gew.-% beträgt,
 60 enthält.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte A Wasser ist.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B eine als Tensid wirksame Verbindung ausgewählt aus Natrium- und Kaliumsalzen von Arylalkyl-, Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird.
 65 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C ein phenolisches Antioxidans ausgewählt aus Octadecyl-3-(3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)-priopionat, ein butyliertes Reaktionsprodukt von p-Kresol und Dicyclopentadien, 1,1,3-Tris(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert.-butylphenyl)butan, 2,2'-Methylenbis-(6-(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol) sowie 4,4'-Thio-bis(3-methyl-6-tert.-butylphenol) und

Verbindungen sind Verbindungen der Formel (II)



worin R₁ Methyl oder Ethyl, R₂ C₂-C₂₀-Alkyl und R₃ C₁-C₄-Alkyl bedeutet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente D ein schwefel- und/oder phosphorhaltiger Costabilisator ausgewählt aus 3,3'-Thiodipropionsäuredilaurylester, 3,3'-Thiodipropionsäuredistearylester, und Tris-(2,4-bis-(1,1-dimethylethyl)phenyl)phosphit, Trisnonylphenylphosphit, Tetraakis-(2,4-bis-1,1-dimethylethyl)phenyl-4,4'-diphenyldiphosphit, Bis(2,4-di-tert.-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit und Triphenylphosphit eingesetzt wird. 15
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Komponenten C oder D einen Schmelzpunkt von > 100°C aufweisen.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der restlichen Komponenten einen Schmelzpunkt von < 100°C aufweist. 20
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dispergierorgan eingesetzt wird, daß auf einem durchströmten Rotor-Stator-Prinzip beruht.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergierorgan aus einem Gehäuse aufgebaut ist, in dem auf einer durch einen Motor angetriebenen Welle ein oder mehrere Rotoren in dazugehörigen Statoren mit hoher Geschwindigkeit rotieren, wobei die Ansaugung der Komponenten axial erfolgt und die Förderung nach Passieren der Rotor-Stator-Einheit radial erfolgt. 25
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten B bis E einzeln, als Gemisch oder getrennt voneinander mittels eines geeigneten Mischorgans intensiv mit der Flotte A vermischt werden, wobei die Komponenten B bis E als Feststoff mittels einer Förderschnecke oder als Flüssigkeit mittels einer Pumpe in eine zylinderförmige, radial mit Bohrungen versehene Mischkammer, durch die die Komponente A strömt, eingetragen und durch rotierende Mischorgane intensiv vermischt wird. 30
12. Verwendung einer Vorrichtung, aufgebaut aus einem Gehäuse, in dem auf einer durch einen Motor angetriebenen Welle ein oder mehrere Rotoren in dazugehörigen Statoren mit hoher Geschwindigkeit rotieren, wobei die Ansaugung der Komponenten axial erfolgt und die Förderung nach Passieren der Rotor-Stator-Einheit radial erfolgt, zur kontinuierlichen Herstellung von Stabilisatordispersionen. 35